

[\[Patent Search\]](#)

Title: Method of growing KTP monocrystals by means of modified mineralizing agent and its product			
Application Number:	88108867	Application Date:	1988.12.30
Publication Number:	1036414	Publication Date:	1989.10.18
Approval Pub. Date:		Granted Pub. Date:	
International Classifi-cation:	C30B7/10, C30B29/14		
Applicant(s) Name:	Inst. of Physics, Chinese Academy of Sciences		
Address:			
Inventor(s) Name:	Jia Shouquan		
Attorney & Agent:	GAO CUNXIU		
Abstract			
<p>The technology of this invention falls into the category of preparation of non-linear optical crystalline materials: This invention concerns a modified mineralizing agent which is applied to the hydrothermal method for growing KTP monocrystals. The said mineralizing agent, which is favorable to lowering of both the temp. and the pressure necessary for the growth of KTP monocrystals, makes it possible to produce on domestically made equipment practical ly transparent and colorless KTP monocrystals as large as 7x15x17 mm<sup>3</sup>.</p>			

Close

54

03



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88108867.6

[51] Int. Cl.

C30B 7/10

公开日 1989年10月18日

2) 申请日 88.12.30

1) 申请人 中国科学院物理研究所

地址 北京市 603 信箱

2) 发明人 贾寿泉 牛宏达

[74] 专利代理机构 中国科学院物理研究所专利办公室  
代理人 高存秀

C30B 29/22

说明书页数: 3

附图页数: 1

4) 发明名称 利用改进的矿化剂生长 KTP 单晶的方法及其产品

## 7) 摘要

本发明属于非线性光学晶体材料的制备方法领域。本发明着重提供一种改进的矿化剂,把之中矿化剂应用到水热法中生长 KTP 单晶,降低了水热法生长 KTP 单晶的温度、压力,从而有利于 KTP 晶体生长,使之在国内的设备上边易获得实用的大颗粒的无缺陷透明 KTP 单晶,其晶体尺寸达  $7 \times 15 \times 17 \text{mm}^3$ 。

1、一种在高压釜底装有 $\text{KTiOPo}_4$ 晶体，高压釜上部悬挂籽晶，其高压釜中间有一适宜开孔率的档板，腔内填充矿化剂溶液，釜腔上、下部的加热器分别用控温仪控温，使溶解区与生长区之间保持一定的温差的水热法生长KTP单晶的方法，其特征在于，所用的矿化剂为 $\text{KF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液，所述的中温中压是在生长区温度为 $360^\circ\text{C} - 420^\circ\text{C}$ ，溶解区温度为 $370^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ ，生长区与溶解区 $10 - 30^\circ\text{C}$ 的温差生长30—60天，然后以每小时 $0.5 - 20^\circ\text{C}$ 的速率降至室温。

2、按照权利要求1所述利用改进矿化剂的水热法生长KTP单晶的方法，其特征在于，所用的矿化剂水溶液配比为1—3M的 $\text{KF}$ ，1—5wt%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ ，水溶液充满度为70%。

3、按照权利要求1所述的利用改进矿化剂的水热法生长KTP单晶方法，其特征在于所用原料是光谱纯，分析纯的。

4、一种按上述各项权利要求所述的利用改进矿化剂的水热法生长KTP单晶的方法所制备无色透明的大尺寸KTP单晶。

## 利用改进的矿化剂生长磷酸钛氧钾单晶及其方法

本发明属于非线性光学晶体材料及其制备领域

目前世界上仅有美国Airtron实验室用水热法生长出了可供实用的非线性光学晶体磷酸钛氧钾( $\text{KTiOPO}_4$ , 以下简称KTP晶体)。由于他们采用的生长温度为 $600^\circ\text{C}$ 左右, 压力为1800大气压, 这样的生长条件对水热法来说是相当苛刻的, 一般生长晶体所用的水热装置难以承受。该实验室是用高温合金特制成一种生长装置的, 而这种高温合金价格昂贵, 在美国列为禁运出口的材料, 而且加工困难, 容量也受限制。因此不利于推广生产和降低成本。Bell实验室虽然用 $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KPO}_3$ 作为矿化剂而降低了生长KTP的温度与压力, 但他们所得的晶体一般质量不高, 生长率和尺寸不大。特别要指出的是, 上述两家实验室研制的KTP晶体都带有浅黄绿色。

参考文献:

(1) Air Force Contract No. F33615-78-(-1523)

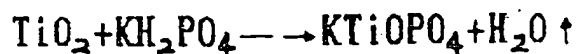
(2) V. S. Pat. No. 4, 654, 111

本发明的目的在于克服上述的缺点, 提供一种采用改进的矿化剂能够在中温中压的水热条件下生长KTP单晶的方法, 从而可降低对设备的要求, 可在一般合金钢甚或低碳钢容器能承受的较低温度与压力下, 用水热法生长出无色透明的优质大尺寸KTP单晶。

为了达到上述目的, 本发明是通过以下技术和步骤来实现的, 水热法生长晶体首先是必须在水热生长装置里进行。生长装置是由加热炉、高压釜和精密控温系统组成的, 其中高压釜是关键部分, 其材料为普通合金钢, 也可用低碳钢制造。为了便于封装与开启, 并以贵金属衬里防止侵蚀釜壁, 高压釜选用了冷锥座封闭型的密封结构。特别要指出的是, 采用衬里时不存在衬囊所具有的各种缺点, 例如必须调

节囊内外的压力平衡，不易控制溶解区与生长区的温差以及加工操作麻烦，不能重复使用等。

第二，KTP晶料的制备：KTP晶料是用降温熔盐法通过自发结晶过程制备的。合成KTP的反应式为：



所用的高温溶剂是由过量的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和一定比例的 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 加热合成混合物 $\text{KnPn} = 2\text{O}_{3n-5}$ ，其中 $n=4-8$ 。把与溶液计算浓度当量的 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 混合物分批装入铂金坩埚内，置 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 加热脱水。然后继续加热至 $1050^\circ\text{C}$ ，缓慢冷却到室温，其降温速率为 $2^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}/\text{小时}$ 。再用热水冲洗去多磷酸钾溶剂和部分粉状KTP即获纯KTP晶料。

第三，配制矿化剂水溶液，水热法中应用的矿化剂又名助溶剂，其主要作用是在水热溶液中与结晶物质形成结构松散的可溶性络合物，以提高结晶物质在水中的溶解度，满足晶体从水热溶液中生长的要求。选择矿化剂的标准有如下几条：

(1) 结晶物质在其水溶液中要有足够大的水热溶解度和溶解度温度系数，以便达到有实际意义的生长率。

(2) 在这样的水热体系中，结晶物质是唯一的稳定固相；从而不会影响体系的物相关系。

(3) 其水溶液的粘度小，有利于晶体溶质与矿化剂形成的生长基元进行输运扩散和脱溶剂化过程。

(4) 容易得到价格低、纯度高的产品。

(5) 毒性低，不容易腐蚀容器内壁或衬里。我们所用的矿化剂溶液为 $\text{KF} + \text{H}_2\text{O}_2$ 的水溶液， $\text{KF}$ 的浓度为 $1-3\text{m}$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$ 的浓度为 $1-5\text{wt}\%$ 。本发明所提供的这种矿化剂基本具备了以上各点要求。使用这种矿化剂的作用是可以较前人为低的温度( $350-450^\circ\text{C}$ )和压力( $700-1300\text{kg}/\text{cm}^2$ )范围内获得足够大的KTP溶解度及其温度系数，满足温差法生长KTP晶体的需要，并可在较大的用普通合金钢或低碳钢制釜中生长品质优良的KTP大单晶。

本发明的工艺流程结合实施例加以说明，以 50 28 釜为例，称量  $\text{TiO}_2$  40g,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  160g,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  60g, 光谱纯，配成KTP晶料60g。将KTP晶料60g装在盖有适宜开孔率挡板(3)的铂料斗[4]中作为培养料[5]，料斗[4]置于高压釜腔[1]的底部，上部放入悬挂籽晶[6]的铂金属架[7]，高压釜腔内注入70%充满度的矿化剂水溶液，然后用塞头[8]加釜帽[9]密封。两组带状加热箍分别固定于釜体外壁相应于溶解区(釜的下部)和生长区(釜的上部)的位置上，并通过两台DWK—702精密温度控制仪控制温度。以每小时 $30^\circ\text{C}$ — $50^\circ\text{C}$ 的速率升温至所需生长温度 $360^\circ\text{C}$ — $420^\circ\text{C}$ ，也就是生长区的温度和溶解温度 $370^\circ\text{C}$ — $450^\circ\text{C}$ ，也就是溶解区的温度，维持 $10$ — $30^\circ\text{C}$ 的温差成长30—60天，然后以每小时 $0.5$ — $20^\circ\text{C}$ 的速率降至室温，这样便能得到大尺寸为 $17 \times 15 \times 7\text{mm}$ 的透明单晶体。

本发明所提供的改变矿化剂的组分及粘度来改进水热法生长KTP单晶的方法，其优点是可在国内的装置上用水热法生长出实用的大颗粒KTP单晶，并且该晶体无色透明，可用于非线性光学做激光倍频、电光等方面。

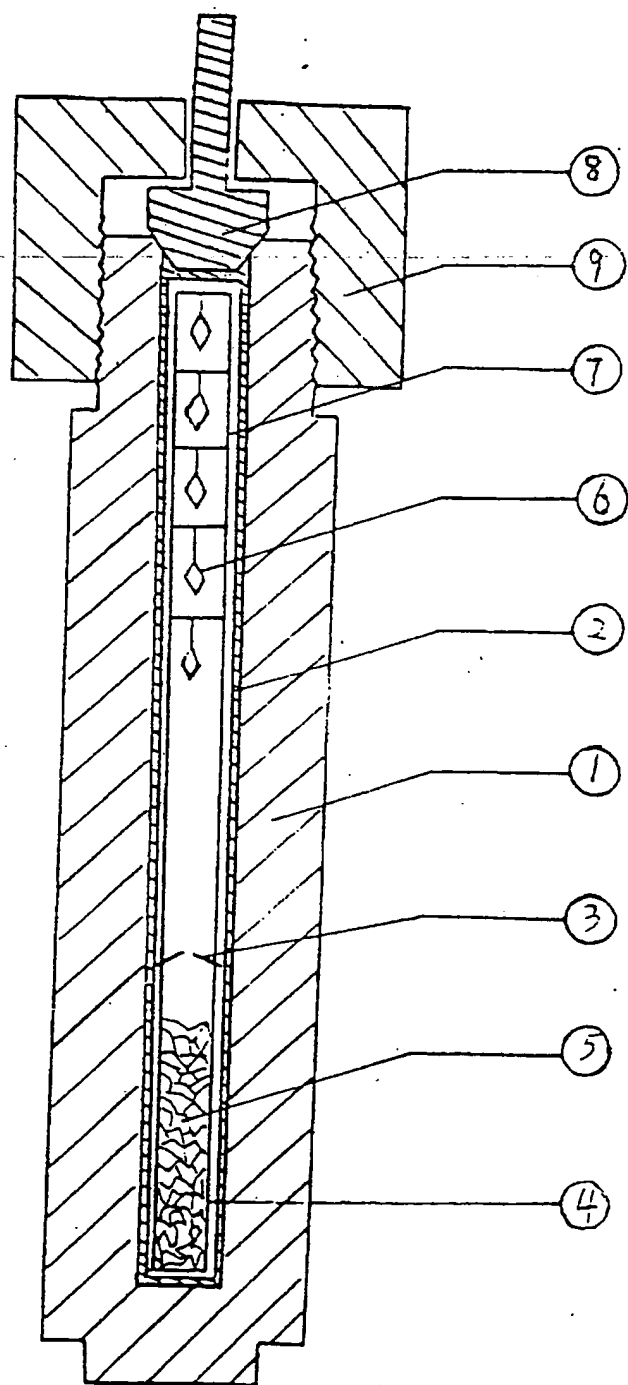


图 1.